

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
**Image Problem Mailbox.**

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

4

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C08K 3/00, C08L 101/00, C09J 201/00, 133/06</b></p>		A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 95/21884</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>17. August 1995 (17.08.95)</b></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP95/00350</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>1. Februar 1995 (01.02.95)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten: <b>P 44 04 411.9 11. Februar 1994 (11.02.94) DE</b></p> <p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): <b>FICKEISEN, Peter [DE/DE]; Hauptstrasse 45, D-67246 Dirmstein (DE). AYDIN, Oral [DE/DE]; Sophienstrasse 14, D-68165 Mannheim (DE). WISTUBA, Eckehardt [DE/DE]; Im Obergarten 7, D-67098 Bad Dürkheim (DE). SCHWERZEL, Thomas [DE/DE]; Auf der Höhe 42, D-67149 Meckenheim (DE). FÜSSL, Rüdiger [DE/DE]; Neubergstrasse 30, D-67435 Neustadt (DE). URBAN, Dieter [DE/DE]; Tränkgasse 5, D-67346 Speyer (DE).</b></p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b></p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>AU, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, MX, NO, NZ, PL, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b></p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: <b>DISPERSION ADHESIVE FOR FLOOR COVERINGS</b></p> <p>(54) Bezeichnung: <b>DISPERSIONSFUSSBODENKLEBER</b></p> <p>(57) Abstract</p> <p>An aqueous composition substantially free from organic solvents and plasticisers with additional adhesive resins contains water, 20 to 99 % by weight of a polymer and 1 to 80 % by weight of a filler. The percentages by weight refer to the sum of the components of the aqueous composition, water excepted.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Wässrige Zusammensetzung, im wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln, Weichmachern mit zusätzlichen klebrigmachenden Harzen, enthaltend Wasser und 20 - 99 Gew.-% eines Polymeren und 1 - 80 Gew.-% eines Füllstoffs, wobei sich die Gewichtsprozente auf die Summe der Komponenten der wässrigen Zusammensetzung mit Ausnahme von Wasser beziehen.</p>			

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Oesterreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irlaend	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von America
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolien	VN	Vietnam

**Dispersionsfußbodenkleber****Beschreibung****5**

Die Erfindung betrifft eine wäßrige Zusammensetzung, im wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln, Weichmachern mit zusätzlichen klebrigmachenden Harzen, enthaltend Wasser

**10** und 20 - 99 Gew.-% eines Polymeren mit einer Glasübergangstemperatur unter -25°C und  
**1** - 80 Gew.-% eines Füllstoffs,

wobei sich die Gewichtsprozente auf die Summe der Bestandteile  
**15** der wäßrigen Zusammensetzung mit Ausnahme von Wasser beziehen.

Des weiteren betrifft die Erfindung die Verwendung der wäßrigen Zusammensetzungen als Klebstoff, insbesondere als Fußbodenkleber.

**20** Aus der EP-A-490 191 sind lösungsmittelfreie Fußbodenkleber auf Basis einer Acrylatdispersion bekannt. Die dort beschriebenen Fußbodenkleber enthalten zwingend ein klebrigmachendes Harz und einen Weichmacher.

**25** Die DE-A-41 41 168 betrifft Kontaktkleberdispersionen von Vinyl-ester-Acrylsäureester-copolymerisaten. Die Copolymerisate weisen eine Glasübergangstemperatur von -20 bis +20°C auf.

Grundsätzlich ist es erwünscht, daß Klebstoffe möglichst wenig  
**30** Mischungskomponenten aufweisen, um ihre Herstellung zu erleichtern und Kosten zu senken. Insbesondere sollen Klebstoffe frei sein von Bestandteilen, die bei der späteren Verwendung aus der Verklebung entweichen und zu unerwünschten Emissionen führen können.

**35**

Bei den anwendungstechnischen Eigenschaften ist im besonderen eine gute Klebrigkeit, z.B. ein gutes Naß- und Trockenanzugsvermögen, und eine gute Wärmestandfestigkeit der Verklebung erwünscht.

**40**

Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren daher Klebstoffe, insbesondere Fußbodenkleber mit den voranstehend genannten Eigenschaften.

**45** Demgemäß wurden die eingangs definierten wäßrigen Zubereitungen und ihre Verwendung als Klebstoffe gefunden.

Die wäßrigen Zusammensetzungen enthalten vorzugsweise

30 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% eines Polymeren mit einer Glasübergangstemperatur unter -25°C,

5 30 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% eines Füllstoffs.

Die Gewichtsprozente beziehen sich dabei auf die Summe der Komponenten der wäßrigen Zusammensetzung mit Ausnahme von Wasser, d.h. im wesentlichen den Festgehalt der Zubereitung.

Bei dem Polymeren handelt es sich vorzugsweise um ein radikalisch polymerisiertes Polymer aus ethylenisch ungesättigten Monomeren.

15 Das Polymer kann z.B. aus C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen mit 20 mindestens 2 konjugierten Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren aufgebaut sein.

Die vorstehend genannten Monomeren können z.B. zu 60 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 90 bis 99,8 Gew.-%, bezogen auf das Polymer, im Polymer enthalten sein.

Zu nennen sind z.B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butyl-30 acrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

35 Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z.B. Vinylaurat, -stearat, Vinylpropionat, Versaticsäurevinylester und Vinylacetat.

Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol, α- und 40 p-Methylstyrol, α-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht. Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte 45 ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

Als nicht aromatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und mindestens zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren, und Chloropren genannt.

5 Besonders bevorzugt sind (Meth)acrylsäureester und deren Mischungen.

Weitere Monomere, die z.B. von 0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 0 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,2 bis 10 Gew.-% im 10 Polymer enthalten sein können, sind insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Hydroxy-alkyl(meth)acrylate, (Meth)acrylamid sowie dessen am Stickstoff mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituierten Derivate, ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, Dicarbonsäuren, deren Halbester und Anhydride, z.B. (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, 15 Maleinsäure- und Fumarsäurehalbester und Itaconsäure. Ganz besonders bevorzugt ist ein Gehalt von 0,2 bis 5 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure.

Die Glasübergangstemperatur des Polymeren liegt unter -25°C, ins- 20 besondere zwischen -25°C und -60°C, besonders bevorzugt zwischen -30°C und -50°C.

Die Glasübergangstemperatur des Polymeren lässt sich nach üblichen Methoden wie Differentialthermoanalyse oder Differential Scanning 25 Calorimetrie (s. z.B. ASTM 3418/82, sog. "midpoint temperature") bestimmen.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht M<sub>n</sub> des Polymeren ist vorzugsweise größer als 10.000, bevorzugt größer als 20.000, besonders 30 bevorzugt größer als 30.000 und das gewichtsmittlere Molekulargewicht M<sub>w</sub> ist vorzugsweise größer 250.000 (bestimmt durch Gel-permeationschromatographie mit Polystyrol als Standard an einer Polymerlösung in Tetrahydrofuran nach Sedimentation der unlöslichen Bestandteile); der Anteil der unlöslichen Bestandteile des 35 Polymeren beträgt vorzugsweise 0-90 Gew.-%, besonders bevorzugt 20-70 und ganz besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Polymere.

Die Herstellung des Polymeren erfolgt durch radikalische Polymerisation. Geeignete Polymerisationsmethoden, wie Substanz-, 40 Lösungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation sind dem Fachmann bekannt.

Vorzugsweise wird das Copolymerisat durch Lösungspolymerisation mit anschließender Dispergierung in Wasser oder besonders bevorzugt durch Emulsionspolymerisation hergestellt, so daß wäßrige Copolymerdispersionen entstehen.

5

Die Emulsionspolymerisation kann diskontinuierlich, mit oder ohne Verwendung von Saatlatices, unter Vorlage aller oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder bevorzugt unter teilweiser Vorlage und Nachdosierung der oder einzelner Bestandteile 10 des Reaktionsgemisches, oder nach dem Dosierverfahren ohne Vorlage durchgeführt werden.

Die Monomeren können bei der Emulsionspolymerisation wie üblich in Gegenwart eines wasserlöslichen Initiators und eines Emulgators bei vorzugsweise 30 bis 95°C polymerisiert werden. 15

Geeignete Initiatoren sind z.B. Natrium-, Kalium- und Ammoniumpersulfat, tert.-Butylhydroperoxide, wasserlösliche Azoverbindungen oder auch Redoxinitiatoren wie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Ascorbinsäure.

20

Als Emulgatoren dienen z.B. Alkalosalze von längerkettigen Fettsäuren, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, alkylierte Arylsulfonate oder alkylierte Biphenylethersulfonate. Des weiteren kommen als Emulgatoren Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden, insbesondere 25 Ethylen- oder Propylenoxid mit Fettalkoholen, -säuren oder Phenol, bzw. Alkylphenolen in Betracht.

Im Falle von wäßrigen Sekundärdispersionen wird das Copolymerisat zunächst durch Lösungspolymerisation in einem organischen 30 Lösungsmittel hergestellt und anschließend unter Zugabe von Salzbildnern, z.B. von Ammoniak zu Carbonsäuregruppen enthaltenden Copolymerisaten, in Wasser ohne Verwendung eines Emulgators oder Dispergierhilfsmittels dispergiert. Das organische Lösungsmittel kann abdestilliert werden. Die Herstellung von wäßrigen Sekundär- 35 dispersionen ist dem Fachmann bekannt und z.B. in der DE-A-37 20 860 beschrieben.

Zur Einstellung des Molekulargewichts können bei der Polymerisation Regler eingesetzt werden. Geeignet sind z.B. -SH enthaltende 40 Verbindungen wie Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Thiophenol, Thioglycerin, Thioglykolsäureethylester, Thioglykolsäuremethyl-ester und tert.-Dodecylmercaptan.

Der Feststoffgehalt der erhaltenen Polymerdispersionen beträgt 45 vorzugsweise 40 bis 80, besonders bevorzugt 45 bis 75 Gew.-%. Hohe Polymerfeststoffgehalte können z.B. nach Verfahren, welche

in der deutschen Patentanmeldung P 4 307 683.1 oder der EP 37 923 beschrieben sind, eingestellt werden.

Die wäßrige Zusammensetzung enthält neben dem Polymeren noch 5 mindestens einen Füllstoff. Als solche in Betracht kommen z.B. feingemahlene oder gefällte Kreiden mit einem mittleren Teilchendurchmesser von im allgemeinen zwischen 2 und 50  $\mu\text{m}$  und/oder Quarzmehl mit einem üblichen mittleren Teilchendurchmesser von 3 bis 50  $\mu\text{m}$ .

10 Die Zusammensetzung kann weiterhin Netz- oder Dispergiermittel z.B. für die Füllstoffe, Verdicker und auch z.B. noch weitere übliche Zuschlagstoffe, wie Entschäumer und Konservierungsstoffe enthalten.

15 Netz- oder Dispergiermittel können z.B. in Mengen von 0 bis 5 Gew.-%, Verdicker in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, Konserverungsmittel in Mengen von 0 bis 1 Gew.-% und Entschäumer in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% in der wäßrigen Zusammensetzung 20 enthalten sein. Die Gewichtsangaben beziehen sich dabei auf die Summe aller Bestandteile der wäßrigen Zusammensetzung, mit Ausnahme von Wasser.

Die Zusammensetzung ist im wesentlichen frei, vorzugsweise frei 25 von organischen Lösungsmitteln und Weichmachern wie z.B. Butylacetat, Toluol oder Phthalsäureester. Sie enthält daher im wesentlichen keine organischen Verbindungen mit einem Siedepunkt unterhalb 260°C bei Normaldruck (1 bar).

30 Die Zusammensetzung ist auch im wesentlichen frei von üblicherweise zusätzlich eingesetzten klebrigmachenden Harzen, wie Kolophoniumharzen.

Die Herstellung der wäßrigen Zusammensetzung kann in einfacher 35 Weise dadurch erfolgen, daß der bei der Emulsionspolymerisation erhaltenen wäßrigen Polymerdispersion die Füllstoffe und gegebenenfalls weitere Additive unter Rühren zugesetzt werden.

Der Wassergehalt der fertigen Zubereitung liegt im allgemeinen 40 bei 7 bis 50, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte wäßrige Zubereitung.

Die wäßrige Zusammensetzung eignet sich insbesondere als Klebstoff zum Verkleben von Substraten aus Kunststoff, Holz, Metall, 45 Textilien aus gewebten und oder ungewebten Fasern.

Ganz besonders eignet sich die wässrige Zubereitung als Fußbodenkleber für Bodenbeläge z.B. aus PVC, in Ausführungen als Mehrschichtbeläge oder Homogenbeläge, Schaumstoffbeläge mit Textilunterseite, z.B. Jute, Polyestervlies, Gummibeläge, Textilbeläge mit unterschiedlicher Rückenausstattung, wie Polyurethanschaum, Styrol-Butadien-Schaum, textiler Zweitücken, Nadelfilzbodenbeläge, Polyolefinbeläge oder Linoleumbeläge, auf Untergründen wie Holz, Estrich, Beton, keramische Fliesen, Metalluntergründe oder ähnliches.

10

Der Kleber kann z.B. mit einer Zahnleiste auf den Untergrund aufgetragen werden. Nach dem üblichen Ablüften wird der Bodenbelag eingelegt. Arbeitstechnisch ist der erfindungsgemäße Kleber den lösungsmittelhaltigen Kunstharzklebern und den klassischen Dispersionseinseitklebern gleichzusetzen. In der Verarbeitbarkeit ähnelt der neue Kleber lösungsmittelhaltigen Klebern. Die erfindungsgemäße Klebstoffzusammensetzung weist ein gutes Niveau von anwendungstechnischen Eigenschaften wie Schälfestigkeit, Scherfestigkeit, Naßanzugsvermögen und Trockenanfaßvermögen und eine hohe Wärmestandfestigkeit auf.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile und Prozente beziehen sich, wenn nichts anderes angegeben, auf das Gewicht.

## 25 Beispiele

### Teile sind Gewichtsteile

#### Beispiel 1

30

In einem Reaktionsgefäß mit Rührer und Zulaufgefäß werden 240 Teile Wasser, 1 Teil Ascorbinsäure und 1,5 Teile einer Saatdispersion (Herstellung siehe Beispiel 5) auf 85°C erhitzt. Nach Zugabe von 2,0 Teilen Natriumpersulfat beginnt man den über 35 3 Stunden gleichmäßigen Zulauf einer Emulsion aus 219 Teilen Wasser, 16 Teilen des Natriumsalzes eines sulfatierten Umsetzungsproduktes von Laurylalkohol mit 2,5 Mol Ethylenoxid, 1 Teil Ascorbinsäure, 4 Teilen Natriumhydroxid, 2 Teilen t-Dodecylmercaptan, 1660 Teilen Butylacrylat, 280 Teilen Ethylhexylacrylat, 50 Teilen Methacrylsäure und 10 Teilen Hydroxyethylacrylat. Gleichzeitig wird in einem separaten Zulauf eine Lösung von 8 g Natriumpersulfat in 200 g Wasser zugegeben. Anschließend wird der Inhalt des Reaktionsgefäßes noch 1 Stunde bei 85°C gehalten.

45

Nachbehandlung: Man kühlt auf 60°C und gibt während 1 Stunde gleichzeitig zwei Lösungen zu, die aus 2 Teilen t-Butylhydroperoxid in 18 Teilen Wasser und aus 2 Teilen Natriumdisulfit, 0,1 Teilen Eisen-II-sulfat · 7 H<sub>2</sub>O, 1,4 Teilen Aceton und 5 30 Teilen Wasser bestehen.

Anschließend wird der Inhalt des Reaktionsgefäßes noch 1/2 Stunde bei 60°C gehalten. Durch Zugabe von 10 %iger NaOH wird auf pH 7,0 - 7,5 gestellt.

10 Die Entfernung flüchtiger Verbindungen erfolgt im Vakuum (200 mbar) solange, bis die Summe der flüchtigen organischen Bestandteile kleiner, höchstens gleich 500 ppm sind, wobei man verdampftes Wasser durch neues Wasser ersetzt.

15 Die Glasübergangstemperatur des Polymeren betrug -43°C.

#### Beispiel 2

In einem Reaktionsgefäß mit Rührer und Zulaufgefäß werden 20 225 Teile Wasser auf 85°C erhitzt. Es werden 12 Teile des Emulsionszulaufs und 30 Teile des Initiatorzulaufs zugegeben. 15 Minuten später beginnt der gleichmäßige Zulauf der Emulsion und der Initiatorlösung, wobei die Emulsion in 2 1/4 h und die Initiatorlösung in 3 h zugegeben wird.

25 Anschließend wird der Inhalt des Reaktionsgefäßes noch 1 Stunde bei 85°C gehalten.

#### Emulsionszulauf:

30 302 Teile Wasser  
5,8 Teile Dowfax® 2A1 (verzweigtes C<sub>12</sub>-Alkyldiphenylether-disulfonat-Na-salz)  
1,2 Teile Natriumlaurylsulfat  
1,3 Teile t-Dodecylmercaptan  
35 9 Teile Acrylsäure  
221 Teile VEOVA® 10 (Vinylester einer synthetischen Fett-säure der Kettenlösung C<sub>10</sub>, Neodecansäure)  
478 Teile Butylacrylat  
177 Teile Ethylhexylacrylat  
40 17,7 Teile Ureidomethacrylat  
70,8 Teile Methylmethacrylat

#### Initiatorlösung:

150 Teile Wasser  
45 2,5 Teile Natriumperoxodisulfat

Nachbehandlung wie bei Beispiel 1.

Die Glasübergangstemperatur des Polymeren betrug -26°C.

5 Beispiel 3

In einem Reaktionsgefäß mit Rührer und Zulaufgefäß werden 240 Teile Wasser, 1 Teil Ascorbinsäure und 1,5 Teile einer Saatdispersion (Herstellung siehe Beispiel 5) auf 85°C erhitzt. Dann 10 werden 20 % der Initiatorlösung zugegeben und danach beginnt man mit der Zugabe der Emulsion und der Initiatorlösung, wobei 6 % der Emulsion in 20 Minuten und der Rest der Emulsion in 3 Stunden zugegeben werden. Der Rest der Initiatorlösung wird gleichmäßig in 3,3 Stunden zugegeben.

15

Anschließend wird der Inhalt des Reaktionsgefäßes noch 1 Stunde bei 85°C gehalten.

Emulsionszulauf:

20 219 Teile Wasser  
16 16 Teile des Na-Salzes eines sulfatierten Umsetzungsproduktes von Laurylalkohol mit 2,5 Mol Ethylenoxid  
1 1 Teil Ascorbinsäure  
4 4 Teile Natriumhydroxid  
25 2 Teile Ethylhexylthioglykolat  
1660 1660 Teile Butylacrylat  
280 280 Teile Ethylhexylacrylat  
60 60 Teile Methacrylsäure

30 Initiatorzulauf:

250 250 Teile Wasser  
10 10 Teile Natriumperoxodisulfat

Nachbehandlung wie bei Beispiel 1.

35

Die Glasübergangstemperatur des Polymeren betrug -43°C.

Beispiel 4

40 Die Durchführung entsprach Beispiel 2., jedoch wurden 13 Teile des Emulsionszulaufs und 25 Teile der Initiatorlösung zugegeben.

Emulsionszulauf:

260 260 Teile Wasser  
45 7 Teile des Na-Salzes eines sulfatierten Umsetzungsproduktes von Laurylalkohol mit 2,5 Mol Ethylenoxid

## 9

1,5 Teile Natriumlaurylsulfat  
1 Teil Mercaptopropyltrimethoxysilan  
1,5 Teile *t*-Dodecylmercaptan  
10 Teile Acrylsäure  
5 133 Teile Methylmethacrylat  
307 Teile Ethylhexylacrylat  
552 Teile Butylacrylat

Die Glasübergangstemperatur des Polymeren betrug -32°C.

10

Beispiel 5

Herstellung wäßriger Polymerisatausgangsdispersion, ausgehend von der Dispersion aus Beispiel 6 als Saatdispersion für Beispiele 15 1 und 3

ADI<sub>1</sub>: Ein Gemisch aus

35 kg Wasser  
20 0,025 kg Ascorbinsäure  
1,00 kg Dispersion aus Beispiel 6 und  
1,55 kg Zulauf I

wurde auf 85°C erwärmt und anschließend auf einmal mit 0,825 kg Zulauf II versetzt. Die einsetzende Polymerisation wurde unter Aufrechterhalten der 85°C während 10 min sich selbst überlassen. Im Anschluß daran wurden unter Aufrechterhalten der 85°C die Restmenge des Zulauf I (innerhalb von 3 h) und die Restmenge des Zulauf II (innerhalb von 4 h) dem Polymerisationsgemisch zeitgleich beginnend kontinuierlich zugeführt. Anschließend wurde noch 1 h nachgeführt.

Zulauf I:

35 49 kg *n*-Butylacrylat  
1 kg Methacrylsäure  
1,79 kg einer 28 gew.-%igen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes des Schwefelsäurehalbesters von ethoxyliertem C<sub>12</sub>-Fettalkohol (EO-Grad: 25) = Emulgatorlösung I  
40 0,4 kg einer 25 gew.-%igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung und  
25,2 kg Wasser

Zulauf II:

45 8 kg Wasser  
0,25 kg Natriumperoxidisulfat.

10

Es wurde eine wässrige Polymerisatausgangsdispersion ADI<sub>1</sub> erhalten,  
die wie folgt charakterisiert war:

Feststoffgehalt: 40,5 Gew.-%  
5  $\bar{d}_{w,II}$  : 219 nm

10

15

20

25

30

35

40

45

## Beispiel 6

## Herstellung einer wäßrigen Polymerisatausgangsdispersion

## 5 Ein Gemisch aus

1,44 kg n-Butylacrylat  
 16,28 kg Wasser  
 1,27 kg einer 45 gew.-%igen Dowfax 2Al entsprechenden grenz-  
 10 flächenaktiven Substanz  
 0,52 kg einer 30 gew.-%igen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung

wurde bei 25°C mit 25 Gew.-% des Zulaufs II auf einmal versetzt. Nachdem sich das Gemisch durch die einsetzende exotherme Polymerisation auf 50°C erwärmt hatte (nach ca. 10 min) wurden unter Aufrechterhalten der 50°C zeitgleich beginnend die Restmenge des Zulauf II (innerhalb von 3 h) und der Zulauf I (innerhalb von 2 h) kontinuierlich zugeführt. Anschließend wurde noch 1 h bei 60°C nachgerührt.

20

## Zulauf I:

47,0 kg Wasser  
 14,7 kg n-Butylacrylat  
 14,7 kg Methylmethacrylat  
 25 0,60 kg Methacrylsäure  
 0,664 kg einer 45 gew.-%igen wäßrigen Lösung der Dowfax 2Al entsprechenden grenzflächenaktiven Substanz

## Zulauf II:

30 10 kg Wasser  
 0,156 kg Ascorbinsäure  
 0,004 kg Eisen(II)-sulfat.

Es wurde eine wäßrige Polymerisatausgangsdispersion erhalten, die 35 wie folgt charakterisiert war:

Feststoffgehalt: 30 Gew.-%  
 $\overline{d}_w$  : 40 nm

40

$$\left( \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} \right) : 0,549$$

45

## Anwendungsbeispiele 1A bis 4A und Vergleichsbeispiel

## Beispiel 1A

5 In 696 Gew.-Teilen der 71,8 %igen Polymerdispersion aus Beispiel 1 werden 500 Gew.-Teile Kreide (®Ulmer weiß x M) einge-arbeitet, indem die Kreide portionsweise unter Rühren der vorge-legten Dispersion zugegeben wird. Nach 24 Stunden Reifezeit des Klebers wird das Naßanzugs- und Trockenanzugsvermögen bestimmt  
 10 (siehe Anlage: Prüfmethode). Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

## Beispiel 2A

15 In 923 Gew.-Teilen der 54,2 %igen Polymerdispersion aus Beispiel 2 wurden 500 Gew.-Teile Kreide eingearbeitet. Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

## Beispiel 3A

20 In 700 Gew.-Teilen der 71,4 %igen Polymerdispersion aus Beispiel 3 werden 500 g Kreide eingerührt. Prüfergebnisse siehe Tabelle 1.

## Beispiel 4A

In 792 Gew.-Teilen der 63,1 %igen Polymerdispersion aus Beispiel 4 wurden, nachdem die Dispersion mit 1,1 %iger Natron-lauge auf pH 8 gestellt wurde, 500 g Kreide eingearbeitet.

30 Prüfergebnisse siehe Tabelle 1.

Tabelle 1: Naß- und Trockenanzugsvermögen der Fußbodenkleber

		1A	2A	3A	4A
<b>Naßanzugsvermögen [N/5 cm]</b>					
nach	10 min	18	4	10	4
	20 min	45	16	32	23
	30 min	55	42	50	40
<b>Trockenanzugsvermögen [N/5 cm]</b>					
nach	10 min	5	1	4	2
	20 min	35	3	45	27
	30 min	45	33	60	37
	45 min	45	28	48	25

## Vergleichsbeispiel

Zum Vergleich wurde auch ein herkömmlicher Bodenbelagklebstoff mit folgender Zusammensetzung geprüft:

5                   35,0 Teile Acronal® V 302; pH-Wert = 7,5, einem Polymeren auf Basis von Acrylsäureestern mit einer Tg von -20°C

0,5 Teile Emulphor® OPS 25, einem Emulgator

0,2 Teile Lumitene® EL, einem Entschäumer

10                8,5 Teile Latekoll® D 2 %ig, einem Verdicker

2,0 Teile Plastilit® 3431, einem Weichmacher (Monophenylglykether)

20,0 Teile Harzschnmelze (80 Teile Kolophoniumharz und 20 Teile Plastilit 3431)

15                33,8 Teile Calzit (Calziumcarbonat)

## Ergebnisse:

Naßanzugsvermögen [N/5 cm]		
20	nach	10 min
		3
		20 min
		12
		30 min
		28
Trockenanzugsvermögen [N/5 cm]		
25	nach	10 min
		18
		30 min
		30
		45 min
		34

## 30 Beschreibung der Prüfmethoden

- Naßanzugsvermögen

35               Der Klebstoff wird mit einem DIN-Rakel auf eine Zementfaserplatte (z.B. Eternit® 2000) (20 x 50 cm) in Abzugsrichtung aufgetragen. Auftragsmenge ca. 350 - 400 g/m<sup>2</sup>. Nadelfilzbeläge (NBB Streifen) werden nach 10 Minuten Ablüften in das Kleberbett eingelegt und mit einer 2,5 kg Walze durch 3 mal Hin- und Herrollen angepreßt. In den angegebenen Zeitabständen werden die Beläge mit einem Abzugsgerät abgezogen und dabei die Zunahme des Abschälwiderstandes in N 5 cm bestimmt.

14

- Trockenanzugsvermögen

Der Klebstoff wird mit DIN-Rakel auf eine Zementfaserplatte (z.B. Eternit® 2000) (20 x 50 cm) in Abzugsrichtung aufgetragen. Auftragsmenge ca. 250 - 300 mg/m². PVC Streifen (Pegulan® B 1) werden nach unterschiedlicher Abluftzeit in das Kleberbett eingelegt und mit einer 2,5 kg Walze durch Hin- und Herrollen (3 x) angepreßt. Anschließend werden die Streifen mit einem Abzugsgerät abgezogen und der Abschälwiderstand in N 5 cm bestimmt.

10

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. wässrige Zusammensetzung, im wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln, Weichmachern und zusätzlichen klebrigmachenden Harzen, enthaltend Wasser und 20 - 99 Gew.-% eines Polymeren mit einer Glasübergangstemperatur unter -25°C und 10 1 - 80 Gew.-% eines Füllstoffs,  
wobei sich die Gewichtsprozente auf die Summe der Bestandteile der wässrigen Zusammensetzung mit Ausnahme von Wasser beziehen.
- 15 2. wässrige Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei das Polymere in Form einer 45 bis 75 gew.-%igen wässrigen Dispersion vorliegt.
- 20 3. wässrige Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die Glasübergangstemperatur des Polymeren unterhalb von -30°C liegt.
4. wässrige Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, 25 wobei das Polymer zu 60 bis 100 Gew.-% aus C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl(meth)-acrylaten besteht.
5. wässrige Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, 30 wobei das zahlenmittlere Molekulargewicht M<sub>n</sub> der Polymeren größer 20.000 ist.
6. wässrige Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend 40 bis 80 Gew.-% eines Füllstoffs.
- 35 7. Verwendung von wässrigen Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 als Klebstoff.
8. Verwendung von wässrigen Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 als Fußbodenkleber.
- 40 9. Mit einer wässrigen Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 beschichtete Substrate.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No  
PCT/EP 95/00350A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C08K3/00 C08L101/00 C09J201/00 C09J133/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C09J C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 7536 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A81, AN 75-59432W & JP,A,50 013 428 ( TOA SYNTHETIC CHEM LTD) , 12 February 1975 see abstract ---	1-9
X	EP,A,0 490 191 (BASF AG) 17 June 1992 cited in the application see abstract; tables 1,2 see page 4, line 49 - line 53 ---	1-9
X	US,A,4 225 496 (COLUMBUS ET AL.) 30 September 1980 see abstract; claims; example see column 1, line 66 - column 2, line 18; tables ---	1-9 -/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*'E' earlier document but published on or after the international filing date
- \*'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*'&' document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

21 April 1995

Date of mailing of the international search report

17/05/95

## Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Fax 31 651 000 nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

## Authorized officer

Mettler, R-M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No  
PCT/EP 95/00350

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 220 841 (BEECHAM HOME IMPROVEMENT) 6 May 1987 see abstract; claims; example -----	1,2,4,7

1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Appl. No.

PCT/EP 95/00350

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0490191	17-06-92	DE-A-	4039781	17-06-92
		JP-A-	4275382	30-09-92
		US-A-	5196468	23-03-93
US-A-4225496	30-09-80	NONE		
EP-A-220841	06-05-87	US-A-	4626567	02-12-86
		AU-B-	590632	09-11-89
		AU-A-	6433186	30-04-87
		CA-A-	1294086	07-01-92

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen  
PCT/EP 95/00350A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C08K3/00 C08L101/00 C09J201/00 C09J133/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)  
IPK 6 C09J C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 7536 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A81, AN 75-59432W & JP,A,50 013 428 ( TOA SYNTHETIC CHEM LTD) , 12.Februar 1975 siehe Zusammenfassung ---	1-9
X	EP,A,0 490 191 (BASF AG) 17.Juni 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Tabellen 1,2 siehe Seite 4, Zeile 49 - Zeile 53 ---	1-9
X	US,A,4 225 496 (COLUMBUS ET AL.) 30.September 1980 siehe Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiel siehe Spalte 1, Zeile 66 - Spalte 2, Zeile 18; Tabellen ---	1-9
		-/-

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam angesehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Anmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

21.April 1995

17/05/95

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tel. 31 651 cpo nl.  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mettler, R-M

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. ~~als Aktenzeichen~~  
PCT/EP 95/00350

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 220 841 (BEECHAM HOME IMPROVEMENT) 6.Mai 1987 siehe Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiel -----	1,2,4,7

1

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Albenzichen

PCT/EP 95/00350

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0490191	17-06-92	DE-A-	4039781	17-06-92
		JP-A-	4275382	30-09-92
		US-A-	5196468	23-03-93
US-A-4225496	30-09-80	KEINE		
EP-A-220841	06-05-87	US-A-	4626567	02-12-86
		AU-B-	590632	09-11-89
		AU-A-	6433186	30-04-87
		CA-A-	1294086	07-01-92